

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79102222.1

22 Anmeldetag: 02.07.79

51 Int. Cl.³: **C 07 F 9/65**
A 01 N 9/36
//C07D239/36

30 Priorität: 13.07.78 DE 2830766

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 23.01.80 Patentblatt 80.2

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **BAYER Aktiengesellschaft**
 Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
 D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Maurer, Fritz, Dr.**
 Roeberstrasse 8
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

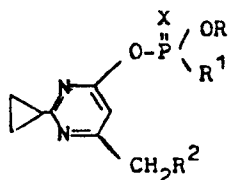
72 Erfinder: **Schröder, Rolf, Dr.**
 Pahlkestrasse 17
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

72 Erfinder: **Hammann, Ingeborg, Dr.**
 Belfortstrasse 9
 D-5000 Köln 1(DE)

72 Erfinder: **Stendel, Wilhelm, Dr.**
 In den Birken 55
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

54 2-Cyclopropyl-pyrimidin(4)yl-(thiono)(thiol)-phosphor-(phosphon)-säureester bzw. -esteramide, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide und Akarizide.

57 Die Erfindung betrifft neue 2-Cyclopropyl- pyrimidin(4)yl-
 (thiono) (thiol)-phosphor (phosphon)-säureester bzw. este-
 ramide der Formel



EP 0 007 053 A1

in welcher
 R für Alkyl steht,
 R¹ für Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Phenyl
 steht,
 R² für Alkoxy oder Alkylthio steht und
 X für Sauerstoff steht.

Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch hohe Wirksam-
 keit bei der Schädlingsbekämpfung, insbesondere durch
 hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich Ad/AB/bc
Patente, Marken und Lizenzen (Typ Ia)

2-Cyclopropyl-pyrimidin(4)yl-(thiono) (thiol)-phosphor-
(phosphon)-säureester bzw. -esteramide, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide
und Akarizide

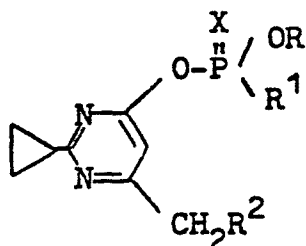
Die Erfindung betrifft neue 2-Cyclopropyl-pyrimidin(4)-
yl-(thiono) (thiol)-phosphor (phosphon)-säureester bzw.
-esteramide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie
ihre Verwendung als Insektizide und Akarizide.

- 5 Es ist bekannt, daß bestimmte Pyrimidinyl-thionophos-
phorsäureester, wie z.B. O,O-Diäthyl-O-(2-methylthio-
6-methyl-pyrimidin(4)yl-thionophosphorsäureester, in-
sektizide und akarizide Eigenschaften aufweisen (vgl.
DE-PS 910 652).
- 10 Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbeson-
dere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen,
nicht immer zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen 2-Cyclopropyl-pyrimidin(4)yl-
(thiono) (thiol)-phosphor (phosphon)-säureester bzw.

- 2 -

-esteramide der Formel



(I)

in welcher

R für Alkyl steht,

5 R¹ für Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Phenyl steht,

R² für Alkoxy oder Alkylthio steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

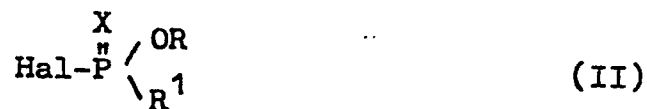
gefunden.

10 Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch hohe Wirksamkeit bei der Schädlingsbekämpfung, insbesondere durch hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Weiter wurde gefunden, daß man die neuen 2-Cyclopropylpyrimidin(4)yl-(thiono)(thiol)-phosphor(phospon)-säureester bzw. -esteramide der Formel (I) erhält,
 15 wenn man (Thiono)(Thiol)Phosphor(phospon)-säureester-halogenide bzw. (Thiono)-phosphorsäureesteramidhalogenide

- 3 -

der Formel

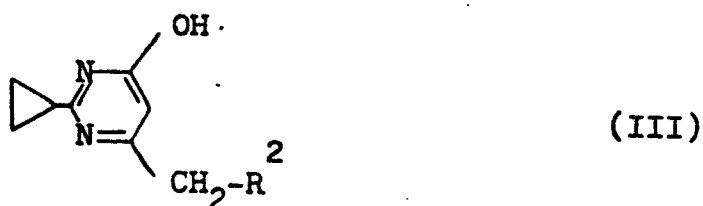


in welcher

R, R¹ und X die oben angegebene Bedeutung haben und

5 Hal für Chlor oder Brom steht,

mit 2-Cyclopropyl-4-hydroxy-pyrimidinen der Formel



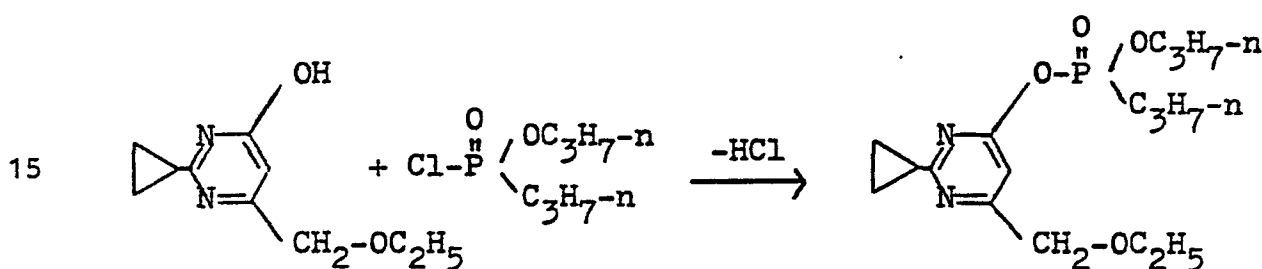
in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
umsetzt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen
 2-Cyclopropyl-pyrimidin(4)yl-(thiono)(thiol)-phosphor-
 (phosphon)-säureester bzw. -esteramide eine bessere
 Wirksamkeit bei der Schädlingsbekämpfung, insbesondere eine
 5 bessere insektizide und akarizide Wirkung als die ent-
 sprechenden aus dem Stand der Technik bekannten Verbin-
 dungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung.
 Die Produkte gemäß vorliegender Erfindung stellen somit

10 Verwendet man beispielsweise O-n-Propyl-n-propan-
 phosphonsäureesterchlorid und 2-Cyclopropyl-6-äthoxy-
 methyl-4-hydroxy-pyrimidin als Ausgangsverbindungen,
 so kann die ablaufende Reaktion durch folgendes Formel-
 schema skizziert werden:



Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thiono)(Thiol)-
 Phosphor(phosphon)-säureesterhalogenide bzw. (Thiono)-
 phosphorsäureesteramidhalogenide sind durch die Formel
 (II) definiert. Vorzugsweise stehen darin

20 R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis
 5, insbesondere mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

5 R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5, insbesondere mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino mit 1 bis 5, insbesondere mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkylrest oder für Phenyl,

X für Sauerstoff oder Schwefel und

Hal für Chlor.

10 Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannte Verbindungen. Als Beispiele hierfür seien genannt:
 O-Methyl-, O-Äthyl-, O-n-Propyl-, O-iso-Propyl-methan-,
 -äthan-, -propan- und -phenyl-phosphonsäureesterchlorid
 sowie die entsprechenden Thionoanalogen, ferner
 15 O,O-Dimethyl-, O,O-Diäthyl-, O,O-Di-n-propyl-, O-Methyl-
 O-äthyl-, O-Methyl-O-n-propyl-, O-Methyl-O-iso-propyl-,
 O-Äthyl-O-n-propyl- und O-Äthyl-O-iso-propyl-phosphor-
 säurediesterchlorid sowie die entsprechenden Thiono-
 analogen, ferner
 20 O,S-Dimethyl-, O,S-Diäthyl-, O,S-Di-n-propyl-, O,S-Di-
 iso-propyl-, O-Methyl-S-äthyl-, O-Methyl-S-n-propyl-,
 O-Methyl-S-iso-propyl-, O-Äthyl-S-methyl-, O-Äthyl-S-
 n-propyl-, O-Äthyl-S-iso-propyl-, O-n-Propyl-S-methyl-,
 O-n-Propyl-S-äthyl-, O-n-Propyl-S-iso-propyl-, O-iso-
 25 Propyl-S-n-propyl-thiolphosphorsäurediesterchlorid
 sowie die entsprechenden Thionoanalogen, ferner
 O-Methyl-N-methyl-, O-Methyl-N-äthyl-, O-Methyl-N-n-
 propyl-, O-Methyl-N-iso-propyl-, O-Äthyl-N-methyl-,

5 O-Äthyl-N-äthyl-, O-Äthyl-N-n-propyl-, O-Äthyl-N-iso-propyl-, O-Propyl-N-methyl-, O-n-Propyl-N-äthyl-, O-n-Propyl-N-n-propyl-, O-n-Propyl-N-iso-propyl-, O-iso-Propyl-N-methyl-, O-iso-Propyl-N-äthyl-, O-iso-Propyl-N-n-propyl- und O-iso-Propyl-N-iso-propyl-phosphorsäureesteramidchlorid sowie die entsprechenden Thionoanalogen.

10 Die weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2-Cyclopropyl-4-hydroxy-pyrimidine sind durch Formel (III) definiert. Vorzugsweise steht darin

R^2 für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy oder Alkylthio mit 1 bis 5, insbesondere mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkylrest.

15 Die 2-Cyclopropyl-4-hydroxy-pyrimidine der Formel (III) sind neu. Man erhält diese Verbindungen durch Umsetzung der entsprechenden γ -Alkoxy- bzw. γ -Alkylthio-acet-essigsäure-methyl- oder -äthylester mit Cyclopropan-carbonsäureamidin-hydrochloriden bei Temperaturen
20 zwischen -10 und 100°C, vorzugsweise zwischen 0 und 50°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors wie z.B. Natriummethylat und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie z.B. Methanol. Zur
25 Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Eiswasser gelöst, mit Salzsäure pH 5 eingestellt und das sich abscheidende Produkt durch Vakuumfiltration isoliert.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (III) seien im einzelnen genannt:

5 6-Methoxymethyl-, 6-Äthoxymethyl-, 6-n-Propoxymethyl- und 6-iso-Propoxymethyl-2-cyclopropyl-4-hydroxy-pyrimidin sowie 6-Methylthiomethyl-, 6-Äthylthiomethyl-, 6-n-Propylthiomethyl- und 6-iso-Propylthiomethyl-2-cyclopropyl-4-hydroxy-pyrimidin.

10 Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen 2-Cyclopropyl-pyrimidin(4)yl-(thiono)(thiol)-phosphor-(phosphon)-säureester bzw. -esteramide wird bevorzugt unter Verwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungs-
15 mittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol,
20 Äther wie Diäthyl- und Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon sowie Nitrile wie Acetonitril und Propionitril.

20 Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonat und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -äthylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische
25 Amine, beispielsweise Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

- 8 -

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -10 und 100°C , vorzugsweise bei $+10$ bis 80°C . Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei

5 Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden auf 1 Mol (Thiono)(Thiol)Phosphor(phosphon)-säureesterhalogenid bzw. (Thiono)Phosphorsäureesteramidhalogenid (II) 1,0 bis 1,2 Mol 2-Cyclopropyl-4-

10 hydroxy-pyrimidin(III) eingesetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem der angegebenen Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Danach gibt man

15 ein organisches Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, dazu und arbeitet die organische Phase wie üblich durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels auf.

Die neuen Verbindungen fallen in Form von Ölen an, die

20 sich zum Teil nicht unzersetzt destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer

25 Charakterisierung dient der Brechungsindex.

Die erfindungsgemäßen 2-Cyclopropyl-pyrimidin(4)yl-(thiono)(thiol)-phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide zeichnen sich insbesondere durch eine hervorragende

insektizide und akarizide Wirksamkeit gegenüber Pflanzen-, Hygiene-, Vorratsschädlingen und Ekto-parasiten aus. Sie besitzen eine sehr gute Wirkung gegen saugende und fressende Insekten und Milben.

- 5 Aus diesem Grunde können die erfindungsgemäßen Verbindungen mit Erfolg im Pflanzenschutz sowie auf dem Hygiene-, Vorratsschutz- und veterinär-medizinischen Sektor als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

- Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in
- 5 Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hyginesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:
- 10 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- 15 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella ger-*
- 20 *manica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*
- 25 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
- 30 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips fermoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius,
Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae,

- 5 Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,
Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis
fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus
arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus,
10 Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae,
Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella
aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora

- gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata,
15 Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella
maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea,
Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis
citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp. Earias
insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra
20 brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera
spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris
spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella,
Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana,
Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona mag-
25 nanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum,

- Rhizophora dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa
decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp.,
30 Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria
spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus
spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,

- Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,
- 5 Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
- 10 Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
- 15 Dacus oleae, Tipula paludosa.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..
- Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.
- 20 Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptiruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp.,
- 25 Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, 5 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, 10 z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder 15 schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, 25 Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter 30 Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff

und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum,
Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde
und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel-
5 säure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe
für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-
nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-
organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus
10 organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Mais-
kolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schau-
zeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und
anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-
Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-
15 polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-
sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel
kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methyl-
cellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-
20 methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie
Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-
oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe,
25 wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und
Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1
und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen
30 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

5 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

10 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

15 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen),
20 Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuders sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Beispiel A

Plutella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt.

- 15 Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden;
0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 13 und 14.

Beispiel B

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpoliglykoläther

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.
- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

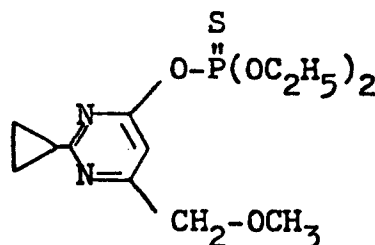
- Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem
- 20 Stand der Technik: 1, 2, 8, 9, 13 und 14

Beispiel C

Test mit parasitierenden adulten Rinderzecken (Boophilus microplus rex.)

Lösungsmittel: Alkylarylpoliglykoläther

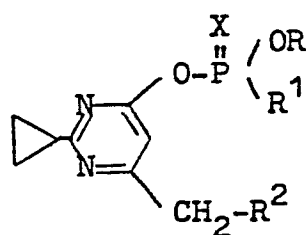
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1:2 und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 10 adulte Rinderzecken (b.microplus res.) werden 1 Minute in die zu testende Wirkstoffzubereitung getaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad bestimmt.
- 15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 3, 4, 6 und 14.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1:

- Ein Gemisch aus 150 ml Acetonitril, 9,9 g (55 mMol) 2-Cyclopropyl-6-methoxymethyl-4-hydroxy-pyrimidin und 8,4 g (60 mMol) Kaliumcarbonat wird eine Stunde bei 50°C gerührt. Anschließend kühlt man die Mischung auf Raumtemperatur ab und fügt 9,4 g (50 mMol) O,O-Di-äthylthionophosphorsäurediesterchlorid hinzu. Nach vierstündigem Rühren bei 50-60°C wird die Reaktionslösung mit 200 ml Wasser und 300 ml Toluol geschüttelt, getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration das Toluol am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abgezogen. Es verbleiben 14 g (85 % der Theorie) O,O-Diäthyl-O-(2-cyclopropyl-6-methoxymethyl-pyrimidin(4)yl)-thionophosphorsäureester in Form eines gelben Öles mit dem Brechungsindex n_D^{20} : 1,5483.

Analog Beispiel 1 können die folgenden Verbindungen der Formel

- 20 -



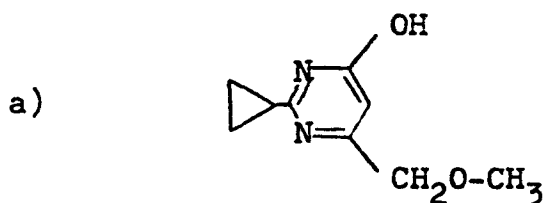
(I)

hergestellt werden:

Bei- spiel Nr: R	R ¹	R ²	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungs- index:
2 C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	S 81	n _D ²⁰ :1,5239
3 C ₂ H ₅		OCH ₃	S 91	n _D ²⁰ :1,5673
4 CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S 81	n _D ²⁰ :1,5302
5 C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OCH ₃	0	
6 C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	OCH ₃	S 90	n _D ²⁰ :1,5360
7 C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -iso	OCH ₃	S	
8 C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	SCH ₃	S 75	n _D ²⁴ :1,5401
9 C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SCH ₃	S 74	n _D ²⁴ :1,5608
10 C ₂ H ₅		SCH ₃	S	

Bei- spiel Nr. R	R ¹	R ²	X	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungs- index:
11 C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	S		
12 C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S		
13 C ₃ H ₇ -iso	CH ₃	OCH ₃	S	91	n _D ²⁰ :1,5258
14 C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	S	81	n _D ²⁰ :1,5371
15 C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	SCH ₃	O		

Die als Ausgangsstoffe benötigten 2-Cyclopropyl-4-hydroxy-pyrimidine können wie folgt hergestellt werden:



- 5 Eine Lösung von 20 g (0,16 Mol) Cyclopropancarbon-
säureamidinhydrochlorid und 21,9 g (0,15 Mol) γ -Methoxy-
acetessigsäuremethylester in 150 ml Methanol wird bei
5°C mit 63 g (0,3 Mol) Natriummethylat in Methanol ver-
setzt, das Gemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt
und dann unter vermindertem Druck das Lösungsmittel
10 abgezogen. Der Rückstand wird in 200 ml Eiswasser ge-
löst, unter Außenkühlung mit konzentrierter Salzsäure

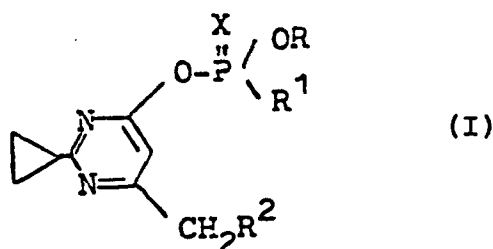
auf pH ~5 gebracht, der Niederschlag abgesaugt und im
Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Man erhält
18 g (67 % der Theorie) 2-Cyclopropyl-6-methoxy-methyl-
4-hydroxy-pyrimidin in Form eines weißen Pulvers mit
5 einem Schmelzpunkt von 178°C.

Analog wird hergestellt:

2-Cyclopropyl-6-methylmercaptomethyl-4-hydroxy-pyrimidin
in 60%iger Ausbeute mit dem Schmelzpunkt von 150°C.

Patentansprüche

1. 2-Cyclopropyl-pyrimidin-(4)-yl-(thiono) (thiol)-
phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide der
Formel



in der

R für Alkyl steht,

R¹ für Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder
Phenyl steht,

10 R² für Alkoxy oder Alkylthio steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

2. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopropyl-pyrimidin-
(4)yl-(thiono) (thiol)-phosphor(phosphon)-säureestern
bzw. -esteramiden der Formel (I), dadurch gekennzeichnet,
15 daß man (Thiono) (Thiol) Phosphor(phosphon)-säureester-
halogenide bzw. (Thiono)-phosphorsäureester amidhalo-
genide der Formel



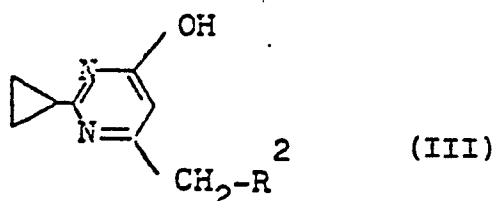
in der

20 R, R¹ und X die oben angegebene Bedeutung haben und

- 24 -

Hal für Chlor oder Brom steht,

mit 2-Cyclopropyl-4-hydroxy-pyrimidinen der Formel



5 in der
 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
 umgesetzt.

- 10 3. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen
 Gehalt an Verbindungen der Formel I
4. Insektizide und akarizide Mittel nach Anspruch 3, ge-
 kennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen
 gemäß Anspruch 1.
- 15 5. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Milben,
 dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß
 Anspruch 1 auf die genannten Schädlinge bzw. deren
 Lebensraum einwirken läßt.
6. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Be-
 kämpfung von Insekten und Milben.

- 25 -

7. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und akariziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln mischt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 4 012 506 (D.E. BALKE)</u> * Das ganze Dokument * --	1,3	C 07 F 9/65 A 01 N 9/36// C 07 D 239/36
	<u>FR - A - 1 063 067 (J.R. GEIGY)</u> * Seite 6, Nr. 40-42; Seite 1, Spalte 1 * --	1,3	
P	<u>FR - A - 2 378 791 (BAYER AG)</u> * Seiten 66,67; Ansprüche * --	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2) C 07 F 9/65
P	<u>EP - A - 0 000 887 (BAYER AG)</u> * Ansprüche * ----	1,3	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 20-09-1979	Prüfer BESLIER